

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

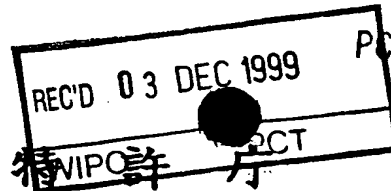
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**





PCT/JP 99/05651

14.10.99

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

09/807904

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年10月22日

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第301048号

出願人  
Applicant(s):

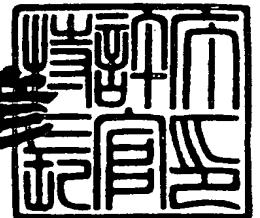
字部日東化成株式会社  
渡部 俊也  
橋本 和仁  
藤嶋 昭

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3079406

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP-1609

【提出日】 平成10年10月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08J 5/10

【発明の名称】 有機-無機複合傾斜材料、その製造方法及びコーティング剤

【請求項の数】 16

【発明者】

    【住所又は居所】 岐阜県岐阜市藪田西2丁目1番1号 宇部日東化成株式会社内

    【氏名】 高見 和之

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県藤沢市鵠沼海岸6-15-7

    【氏名】 渡部 俊也

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地2 ニューシティ本郷台 D棟 213号

    【氏名】 橋本 和仁

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子710-5

    【氏名】 藤嶋 昭

【特許出願人】

    【識別番号】 000120010

    【氏名又は名称】 宇部日東化成株式会社

    【代表者】 藤井 宏三

【特許出願人】

    【識別番号】 598053307

    【氏名又は名称】 渡部 俊也

【特許出願人】

【識別番号】 592116165

【氏名又は名称】 橋本 和仁

【特許出願人】

【識別番号】 591115936

【氏名又は名称】 藤嶋 昭

【代理人】

【識別番号】 100080850

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 静男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006976

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717249

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機-無機複合傾斜材料、その製造方法及びコーティング剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機高分子化合物と金属酸化物系化合物との化学結合物を含有する有機-無機複合材料であって、材料中の金属酸化物系化合物の含有率が、材料の表面から深さ方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有することを特徴とする有機-無機複合傾斜材料。

【請求項 2】 有機-無機複合材料が、有機高分子化合物と金属酸化物系化合物との化学結合物からなるものである請求項 1 に記載の有機-無機複合傾斜材料。

【請求項 3】 厚みが 5  $\mu$ m 以下である請求項 1 または 2 に記載の有機-無機複合傾斜材料。

【請求項 4】 有機高分子化合物と金属酸化物系化合物との化学結合物が、分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と、加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物との混合物を加水分解処理してなるものである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の有機-無機複合傾斜材料。

【請求項 5】 分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物が、上記金属含有基を有する単量体と金属を含まない単量体とを共重合又は縮重合させて得られたものである請求項 4 に記載の有機-無機複合傾斜材料。

【請求項 6】 分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物が、(メタ)アクリル酸エステルと、アルコキシ金属を含むアルキル基をエステル成分とする(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体であり、かつ、加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物が金属のアルコキシドである請求項 4 または 5 に記載の有機-無機複合傾斜材料。

【請求項 7】 (A) 分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と (B) 加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物との混合物を加水分解処理して塗布液を調製したのち、有機材から

なる基板上に上記塗布液からなる塗膜を形成し、次いで加熱乾燥処理することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機-無機複合傾斜材料の製造方法。

【請求項 8】 乾燥塗膜の厚みが 5  $\mu$ m 以下である請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 (A) 成分の分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物が、上記金属含有基を有する単量体と金属を含まない単量体とを共重合又は縮重合させて得られたものである請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】 (A) 成分の分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物が、(メタ)アクリル酸エステルと、アルコキシ金属を含むアルキル基をエステル成分とする(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体であり、かつ(B)成分の加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物が金属アルコキシドである請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】 請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の有機-無機複合傾斜材料からなる被膜を基材上に形成させることを特徴とするコーティング剤。

【請求項 12】 (A) 分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と(B)加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物との混合物を加水分解して得られた塗布液からなる請求項 11 に記載のコーティング剤。

【請求項 13】 有機基材に対する塗膜形成用として用いられる請求項 11 または 12 に記載のコーティング剤。

【請求項 14】 有機材料と無機材料との接着剤として用いられる請求項 11 または 12 に記載のコーティング剤。

【請求項 15】 有機基材と光触媒活性材料との間に介在させる中間膜形成用として用いられる請求項 11 または 12 に記載のコーティング剤。

【請求項 16】 光触媒活性材料が二酸化チタンコーティング膜である請求項 15 に記載のコーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な有機-無機複合傾斜材料、その製造方法およびコーティング剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、有機高分子化合物と金属酸化物系化合物との化学結合物を含有する有機-無機複合材料であって、該金属酸化物系化合物の含有率が材料の厚み方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有し、機能性材料として各種用途に有用な有機-無機複合傾斜材料、このものを効率よく製造する方法並びに該傾斜材料からなる被膜形成用コーティング剤、例えば塗膜、有機材料と無機材料との接着剤および有機基材と光触媒活性材料との間に介在させる中間膜用として用いられるコーティング剤に関するものである。

【0002】

【従来技術】

近年、有機高分子材料の性能、機能に関する要求の多様化に伴い、単一の高分子化合物では満足させることが困難となり、高分子化合物に異なる性質をもつ異種材料を加え、複合化することが行われている。

例えば、強化材を有機高分子材料中に分散させることによる物性改質が広く行われており、具体的には、炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維、セラミックス繊維、アラミド繊維などの有機や無機の繊維状物質、あるいは炭酸カルシウム、シリカ、アルミナなどの粉末状の無機フィラーなどを添加し、均質に分散させることが行われている。

また、異種の高分子化合物を混合し、場合により相溶化剤を介して相溶化させ、ポリマーアロイ化することにより、新しい機能を発現させる研究も盛んに行われている。

【0003】

一方、最近、材料の組成を少しずつ変化させ、表と裏で性質が全く異なる複合材料である傾斜機能材料が注目され、例えばセラミックスの耐熱性と金属の強度を併せもつ金属-セラミックス複合傾斜機能材料が超音速航空機の機体材料などとして開発されている。



## 【0004】

このような傾斜機能材料は、無機傾斜材料、有機傾斜材料および有機-無機複合傾斜材料に分類され、そして、複数の材料、例えば複数の異種の無機材料同士、複数の異種の有機材料同士、あるいは1種以上の有機材料と1種以上の無機材料を混合し、場所によって異なる分布密度、配向などを制御することで、複数の成分材料の物性を発現させうることから、例えば宇宙・航空分野、自動車分野、エレクトロニクス分野、医療分野、エネルギー分野、さらには放射線や電磁波のシールド分野などにおける利用が期待される。

## 【0005】

ところで二酸化チタンなどの半導体を光電極とすることにより、水が水素と酸素とに光分解される、いわゆる本多-藤嶋効果[「工業化学雑誌」第72巻、第108~113ページ(1969年)]が見出されて以来、光触媒の開発や実用化研究が盛んに行われるようになってきた。この光触媒は、例えば、二酸化チタンなどの半導体粒子を、そのバンドギャップ以上のエネルギーの光で励起すると、伝導帯に電子が生じ、かつ価電子帯に正孔が生じ、このエネルギーに富んで電子-正孔対を利用するものである。

このような光触媒を応用して、例えば脱臭、防汚、抗菌、殺菌、さらには廃水中や廃ガス中の環境汚染上の問題となっている各種物質の分解・除去などが検討されている。

## 【0006】

光触媒としては、これまで種々の半導体的特性を有する化合物、例えば二酸化チタン、酸化鉄、酸化タングステン、酸化亜鉛などの金属酸化物、硫化カドミウムや硫化亜鉛などの金属硫化物などが知られているが、これらの中で、二酸化チタン、特にアナターゼ型二酸化チタンは実用的な光触媒として有用である。この二酸化チタンは、太陽光などの日常光に含まれる紫外線領域の特定波長の光を吸収することによって優れた光触媒活性を示し、この光触媒作用に由来する強力な酸化作用によって防汚、防臭、抗菌、空気浄化、水浄化、超親水性などの機能を発揮する。

## 【0007】

二酸化チタンなどの光触媒がもつこのような光触媒機能を効果的に発揮させ、それを工業的に利用する研究が現在盛んに行われている。例えば、光触媒を材料の表面に被覆したり、材料表面の塗膜中に混入させておけば、光を照射するだけで材料表面に有機物を分解する作用をもたせることが可能であり、汚れにくいガラスやタイル、便器などで実用化され始めている。また、この光触媒を利用した種々の機能性製品の開発研究が積極的に行われている。例えば(1)大気汚染の元凶となる窒素酸化物を太陽の光エネルギーで分解する建材、(2)透明な光触媒でガラス表面を被覆してなる、付着した汚れを自然分解するとともに、抗菌効果を有するガラス、(3)光触媒の超親水性や防汚性能を利用してフィルム表面に光触媒層を設けてなる、ガラス窓などの表側表面に貼付するウインドフィルム、(4)シリカゲル粒子に二酸化チタン微粉末を被覆してなる排水処理用剤などの実用化が検討されている。

## 【0008】

ところが、光触媒機能をもつ二酸化チタン等の光触媒は、プラスチックなどの有機基板には簡単に担持されず、何らかのバインダーを必要とすることが多い。また該光触媒を有機基板上に直接コーティングしたり、該基材中に混入させると、光触媒作用により有機基板が短時間で劣化するのを免れないと言う問題が生じる。

## 【0009】

このような問題を解決するために、例えば有機基板上に有機系接着剤等を介して二酸化チタン等の光触媒のコーティング膜を設けることも試みられているが、この場合経時的にバインダーと光触媒体との接着性が低下したり、白濁化・干渉色の発生等の好ましくない事態を招来する。また、例えば有機基板上に無機系接着剤等を介して二酸化チタン等の光触媒のコーティング膜を設けることも試みられているが、この場合では、基板との接着性が十分ではなかったり、次第に接着層自体にクラックなどが発生し、結果として経時的なバインダーと基体との接着性の低下、白濁化・干渉色の発生等の好ましくない事態を招来する。また、二酸化チタン等の光触媒をシリカで被覆したマイクロカプセルが開発され、このマイ

クロカプセルを有機基体中に混入して、消臭・抗菌機能を付与することが試みられている。このようなマイクロカプセルは、光触媒が表面に露出し難いため、有機基板の劣化が抑制されるとともに、カプセルには微小な孔が多数存在しており、分子の小さな有機物は入り込むことが出来るので、触媒機能は効果的に発揮される。しかしながら、このような構造のマイクロカプセルは、その光触媒活性を高活性にすることも難しく、また光触媒のもう一つの特徴である親水化現象を十分に応用することは困難である。またその製造方法に煩雑な操作を必要とし、製造コストが高くつくのを免れないという欠点を有している。

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、新規な機能性材料として種々の用途、例えば塗膜や、有機材料と無機材料との接着剤、有機基材と光触媒塗膜との間に設けられ、有機基材の劣化を防止する中間膜などの用途に有用な、厚さ方向に組成が連続的に変化する有機-無機複合傾斜材料、このものを効率よく製造する方法およびその用途を提供することを目的とするものである。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物との混合物を加水分解処理して得られた塗布液を有機基板上に塗布し、加熱乾燥処理することにより形成される有機高分子化合物と金属酸化物系化合物との化学結合物を含有する有機-無機複合材料が、材料中の金属酸化物系化合物の含有率が材料の表面から深さ方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有する新規な有機-無機複合傾斜材料であって、前記用途に有用であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

#### 【0012】

すなわち、本発明は、

(1) 有機高分子化合物と金属酸化物系化合物との化学結合物を含有する有機-

無機複合材料であって、材料中の金属酸化物系化合物の含有率が、材料の表面から深さ方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有することを特徴とする有機-無機複合傾斜材料、および

(2) 上記有機-無機複合傾斜材料からなる被膜を基材上に形成させることを特徴とするコーティング剤、好ましくは有機基材に対する塗膜形成用、有機基材と無機基材との接着剤用および有機基材と光触媒活性材料との間に介在させる中間膜形成用として用いられるコーティング剤、  
を提供するものである。

#### 【0013】

また、前記有機-無機複合傾斜材料は、本発明に従えば、(A) 分子中に加水分解により金属酸化物を形成しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と (B) 加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物との混合物を加水分解処理して塗布液を調製したのち、有機材からなる基板上に上記塗布液からなる塗膜を形成し、次いで加熱乾燥処理することにより製造することができる。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の有機-無機複合傾斜材料は、有機高分子化合物と金属酸化物系化合物とが化学結合してなる複合体を含有する有機-無機複合材料、好ましくは該複合体からなる有機-無機複合材料であって、材料中の金属酸化物系化合物の含有率が、材料表面から深さ方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有するものである。

#### 【0015】

このような成分傾斜構造の確認は、例えば、有機材からなる基板上に設けた有機-無機複合傾斜材料の塗膜表面に、スパッタリングを施して膜を削っていき、経時的に膜表面の炭素原子と金属原子の含有率を、X線光電子分光法などにより測定することによって、行うことができる。具体的に例を挙げて説明すると、図1は、後述の実施例1において、ポリメチルメタクリレート基板上に設けられた厚さ0.6  $\mu\text{m}$  の有機-無機複合材料（金属原子として、ケイ素原子を含む）からなる塗膜における、スパッタリング時間と炭素原子及びケイ素原子の含有率と

の関係を示すグラフであって、この図から分かるように、スパッタリングを施す前の塗膜表面は、ほぼ100%近くケイ素原子で占められているが、スパッタリングにより膜が削られていくに伴い、膜表面のケイ素原子の含有率が減少するとともに、炭素原子の含有率が増加し、スパッタリング時間が約30分間を過ぎた時点から、膜表面はほぼ炭素原子のみとなる。

すなわち、この傾斜材料においては、材料中の金属酸化物系化合物の含有率が、表面から基板方向に逐次減少していることが示されている。

#### 【0016】

本発明の有機-無機複合傾斜材料は、有機高分子化合物に金属酸化物系化合物が化学結合した複合体を含有することを特徴としており、このような化学結合による複合体は、後で説明する本発明の方法によって容易に形成させることができる。

#### 【0017】

本発明の傾斜材料における金属酸化物系化合物の種類については特に制限はないが、ゾルーゲル法により形成されうるものが好ましく、このような金属酸化物系化合物としては、例えばケイ素、チタン、ジルコニウム及びアルミニウムの中から選ばれる金属の酸化物系化合物を好ましく挙げることができる。これらの金属酸化物系化合物は1種の金属を含むものであってもよいし、2種以上の金属を含むものであってもよい。

#### 【0018】

また本発明の傾斜材料における上記金属酸化物系化合物の含有量としては特に制限はないが、金属原子換算で、通常5～98重量%、好ましくは20～98重量%、特に好ましくは50～90重量%の範囲である。有機高分子化合物の重合度や分子量としては、製膜化しうるものであればよく特に制限されず、高分子化合物の種類や所望の塗膜物性などに応じて適宜選定すればよい。

さらに、本発明の傾斜材料は、その厚みが5  $\mu$ m以下、特に0.1～1.0  $\mu$ mの範囲のものが、傾斜性及び塗膜性能などの点から好適である。

#### 【0019】

このような有機-無機複合傾斜材料は、以下に示す本発明の方法により効率よ

く製造することができる。

本発明の方法においては、まず (A) 分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基（以下、加水分解性金属含有基と称することがある。）を有する有機高分子化合物と (B) 加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物（以下、加水分解性金属化合物と称することがある。）との混合物を加水分解処理して塗布液を調製する。

#### 【0020】

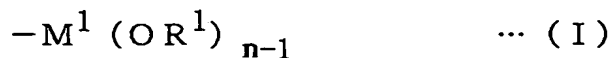
上記 (A) 成分である有機高分子化合物中の加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基及び (B) 成分である加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物における金属としては、例えばケイ素、チタン、ジルコニウム及びアルミニウムの中から選ばれる少なくとも1種を好ましく挙げることができる。

#### 【0021】

上記 (A) 成分である分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物は、例えば該金属含有基を有する単量体と金属を含まない単量体とを共重合又は縮重合させることにより、得ることができる。

#### 【0022】

ここで加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基としては、例えば一般式 (I)



(式中、 $R^1$ は低級アルキル基、 $M^1$ はケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの金属原子、 $n$ は金属原子 $M^1$ の価数である。)

で表される金属アルコキシド残基を挙げるすることができる。

#### 【0023】

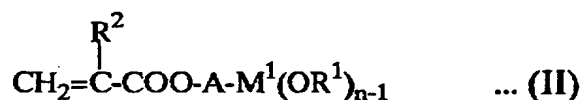
上記一般式 (I) で表される金属アルコキシド残基の例としては、トリメトキシシラン基、トリエトキシシラン基、トリ- $n$ -プロポキシシラン基、トリイソプロポキシシラン基、トリ- $n$ -ブトキシシラン基、トリイソブトキシシラン基、トリ- $sec$ -ブトキシシラン基、トリ- $tert$ -ブトキシシラン基など、並びにこれらに対応するトリアルコキシチタン基およびトリアルコキシジルコニウム基、さらにはジメトキシアルミニウム基、ジエトキシアルミニウム基、ジ- $n$ -ブ

ロポキシアルミニウム基、ジイソプロポキシアルミニウム基、ジ-n-ブトキシアルミニウム基、ジイソブトキシアルミニウム基、ジ-sec-ブトキシアルミニウム基、ジ-tert-ブトキシアルミニウム基などが挙げられる。

## 【0024】

上記共重合の例としては、エチレン性不飽和基と前記一般式（I）で表される金属アルコキシド残基とを有する単量体と、エチレン性不飽和基を有し、かつ金属を含まない単量体とをラジカル共重合させることにより、所望の高分子化合物が得られる。具体的には、一般式（II）

## 【化1】



（式中、 $\text{R}^2$ は水素原子またはメチル基、Aはアルキレン基、好ましくは炭素数1～4のアルキレン基、 $\text{M}^1$ およびnは前記と同じである。）

で表されるアルコキシ金属を含むアルキル基をエステル成分とする（メタ）アクリル酸エステル1種以上と、一般式（III）

## 【化2】



（式中、 $\text{R}^3$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^4$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基である。）

で表される（メタ）アクリル酸エステル1種以上とをラジカル共重合させる方法を好ましく挙げることができる。

## 【0025】

一方、縮重合の例としては、いずれか一方の成分が前記一般式（I）で表される金属アルコキシド残基を有するアミン成分と酸成分とを縮重合させ、ポリアミドを形成させる方法、あるいはいずれか一方の成分が前記一般式（I）で表される金属アルコキシド残基を有するアルコール成分と酸成分とを縮重合させ、ポリ

エステルを形成させる方法などにより、所望の高分子化合物が得られる。

【0026】

上記（B）成分である加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物としては、例えば一般式（IV）



（式中、 $R^5$ は低級アルキル基、 $M^2$ はケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの金属原子、 $m$ は金属原子 $M^2$ の価数である。）

で表される金属アルコキシドを好ましく挙げることができる。

【0027】

上記一般式（IV）で表される金属アルコキシドの例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ- $sec$ -ブトキシシラン、テトラ- $tert$ -ブトキシシランなど、並びにこれらに対応するテトラアルコキシチタンおよびテトラアルコキシジルコニウム、さらにはトリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリ- $n$ -プロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ- $n$ -ブトキシアルミニウム、トリイソブトキシアルミニウム、トリ- $sec$ -ブトキシアルミニウム、トリ- $tert$ -ブトキシアルミニウムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】

本発明の方法においては、アルコール、ケトン、エーテルなどの適当な極性溶剤中において、前記（A）成分の高分子化合物および（B）成分の金属化合物の混合物を、塩酸、硫酸、硝酸などの酸を用い、通常0～60℃、好ましくは20～40℃の温度にて加水分解処理し、さらに、所望により溶剤を留去または添加し、塗布するのに適した粘度に調節して塗布液を調製する。温度が低すぎる場合は加水分解が進まず、高すぎる場合は逆に加水分解が進みすぎ、その結果得られる傾斜塗膜の傾斜性が低下するおそれがある。なお、（B）成分の金属化合物を含む極性溶剤溶液を予め調製し、これに酸を加えて加水分解反応を進めておき、このものと（A）成分を混合し、さらに加水分解処理してもよい。



## 【0029】

次に、このようにして得られた塗布液を用い、有機材からなる基板上に、乾燥塗膜の厚さが好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲になるように、ディップコート法やスピンコート法などの公知の手段により塗膜を形成し、 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で加熱乾燥処理することにより、本発明の有機-無機複合傾斜材料が得られる。

## 【0030】

前記の加水分解処理により、(A)成分の高分子化合物中の加水分解性金属含有基が加水分解し、その部分で一部架橋が起こるとともに、(B)成分の加水分解性金属化合物も加水分解して一部重合する。次に、この塗布液を有機材からなる基板に塗布することにより、(A)成分の高分子化合物中のフレキシブルな高分子鎖の部分が基板に吸着されるとともに、側鎖の金属含有基の加水分解部分は基板から離れたところに位置する。この塗膜を加熱乾燥処理することにより、上記側鎖の金属含有基の加水分解、架橋がさらに進行するとともに、(B)成分の金属化合物の加水分解、重合もさらに進行し、そしてこの際、上記側鎖の加水分解、架橋物と(B)成分の加水分解、重合物が架橋することにより、高分子化合物と金属酸化物系化合物とが化学結合した複合体が形成する。したがって、本発明の複合傾斜材料は、特開平8-283425号公報に記載されている傾斜複合体とは根本的に異なるものである。

このようにして有機材からなる基板上に形成された本発明の複合傾斜材料においては、材料中の金属酸化物系化合物の含有率は、表面ではほぼ100%であるが、基板方向に逐次減少していき、基板近くでは、ほぼ0%になる。

## 【0031】

有機材からなる基板としては特に制限はなく、例えばポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、ポリスチレンやABS樹脂などのスチレン系樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、6-ナイロンや6,6-ナイロンなどのポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂

、ポリイミド系樹脂、セルロースアセテートなどのセルロース系樹脂などからなる基板を挙げることができる。

【0032】

これらの基板は、本発明の傾斜材料との密着性をさらに向上させるために、所望により、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は基板の種類に応じて適宜選ばれる。

【0033】

このようにして得られた本発明の有機-無機複合傾斜材料は、前記したような優れた傾斜性を有するとともに、(1)基板と無機膜の熱収縮あるいは物理的伸縮に対する応力を緩和する性質、(2)屈折率が連続的に変化する、(3)無機成分や有機成分の混合比によって、任意かつ簡便にその傾斜性を制御しうる、(4)無機成分の形態による成膜時の表面構造の制御が可能であるなどの性質を有することから、新しい機能性材料として、種々の用途に有用である。

【0034】

本発明はまた、該有機-無機複合傾斜材料からなる被膜を基材上に形成させるコーティング剤をも提供するものである。

このコーティング剤としては、前記の(A)分子中に加水分解により金属酸化物と結合しうる金属含有基を有する有機高分子化合物と(B)加水分解により金属酸化物を形成しうる金属化合物との混合物を加水分解して得られた塗布液からなるものを好ましく挙げることができる。

【0035】

このコーティング膜は下記の用途に用いることができる。

まず、塗膜としての用途に用いられる。該有機-無機複合傾斜材料は、有機基材に対する接着性に優れており、かつ塗膜表面は金属酸化物の性質を有することから、例えば各種プラスチックフィルム上に該材料からなるコート層を設けることにより、耐擦傷性や耐熱性などに優れると共に、密着性の良好なハードコート

フィルムを得ることができる。

【0036】

次に、接着剤としての用途に用いられる。

本発明の傾斜材料は、前記したように有機基材との密着性に優れるとともに、表面は金属酸化物系化合物であるので、無機材料との密着性に優れている。したがって、有機材料と無機材料との接着剤として好適である。

さらに、有機基材と光触媒活性材料との間に介在させる中間膜としての用途に用いられる。

【0037】

有機基材表面に、二酸化チタンなどの光触媒活性材料のコーティング膜を設けた場合、その光触媒作用により、有機基材が短時間で劣化するという問題が生じる。したがって、光触媒作用により、劣化しにくい無機バインダーを介して有機基材上に二酸化チタンなどの光触媒活性材料のコーティング膜を設けることが試みられている。しかしながら、無機バインダーは、有機基材との接着力が不十分であり、耐久性に劣るという問題がある。

【0038】

本発明の傾斜材料を中間膜として、有機基材と光触媒活性材料のコーティング膜との間に介在させた場合、有機基材との密着性に優れ、しかも表面はほぼ金属酸化物系化合物であるため、光触媒活性材料のコーティング膜との密着性が良い上、中間膜が光触媒作用により劣化しにくく、有機基材を十分に保護することができる。

本発明の傾斜材料を、このような中間膜として用いる場合、その上に設けられる光触媒活性材料のコーティング膜が光触媒能の高い二酸化チタンである場合に、特に有効である。

【0039】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

## 【0040】

## 実施例1

## (1) 有機-無機複合膜の形成

メタクリル酸メチル〔和光純薬工業（株）製〕11.8gおよび3-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン〔信越化学工業（株）製〕0.5gを混合し、よく攪拌したのち、これに、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル〔和光純薬工業（株）製〕0.2gを添加し、攪拌しながら70℃で2.5時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却したのち、アセトン246ミリリットル中に重合物を溶解させ、さらにエタノール123ミリリットルを加え、(A)成分の有機高分子化合物の溶液（以下、高分子溶液と称す。）を調製した。

## 【0041】

一方、テトラエトキシシラン〔和光純薬工業（株）製〕61.5ミリリットル中に、塩酸0.05g/リットル濃度の塩酸・イソプロパノール溶液30.8ミリリットルを攪拌しながら滴下し、室温で5時間攪拌を続けた。この溶液を、上記で得た高分子溶液中に静かに滴下し、室温で4時間攪拌したのち、アセトン515ミリリットルで希釈し、よく攪拌後、さらにエタノール738ミリリットルで希釈して塗布液を調製した。

この塗布液をスピコート法（1500rpm、10秒間）にて、ポリメチルメタクリレート基板上に塗布し、70℃で12時間加熱乾燥処理することにより、厚さ0.6μmの有機-無機複合膜を形成させた。

## 【0042】

## (2) 評価

## (イ) 傾斜性

上記(1)で得た有機-無機複合膜に、XPS装置「PHI-5600」〔アルバック・ファイ（株）製〕を用い、アルゴン・スパッタリング（4kV）を5分間隔で施して膜を削り、膜表面の炭素原子とケイ素原子の含有率を、X線光電子分光法により測定し、傾斜性を調べた。

図1に、スパッタリング時間（膜の深さと関係する）と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有すること

が分かる。

【0043】

(ロ) 二酸化チタン中間膜用途の耐久性

上記(1)で得られた有機-無機複合膜を中間膜とし、この上に「STS-01」[石原産業(株)製]を蒸留水で3倍に希釈した光触媒コート剤を、スピンコート法(1500rpm、10秒間)により塗布し、70℃で12時間乾燥固着させることにより、厚さ0.4μmの二酸化チタンコート膜を形成した。

これを密閉シリカガラス容器内に入れ、温度60℃、相対湿度50%に調整したのち、ブラックライトを用いて光照射(光量2.0mW/cm<sup>2</sup>)し、紫外線照射に伴う可視光(400~800nm)での透過率の経時変化を測定した。

【0044】

図12に、可視光領域での該膜の透過率スペクトルの経時変化を示す。

また、紫外線照射時間に対する波長500nmでの透過率の経時変化から、その透過率の減少速度を数値化し、これを耐久性評価の指数とした。

図13に、紫外線照射日数と波長500nmでの透過率の減少量との関係をグラフで示す。

図12及び図13から、優れた耐久性を有することが分かる。

【0045】

実施例2

実施例1において、ポリメチルメタクリレート基板の代わりにポリスチレン基板を用いた以外は、実施例1と同様にして、有機-無機複合膜を形成させた。この膜について、実施例1と同様にして傾斜性を評価した。

図2に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有することが分かる。

【0046】

実施例3

実施例1において、ポリメチルメタクリレート基板の代わりにポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた以外は、実施例1と同様にして有機-無機複合膜を形成させた。この膜について実施例1と同様にして、傾斜性を評価した。

図3に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有することが分かる。

【0047】

#### 実施例4

実施例1において、ポリメチルメタクリレート基板の代わりにポリプロピレンフィルムを用いた以外は、実施例1と同様にして有機-無機複合膜を形成させた。この膜について実施例1と同様にして、傾斜性を評価した。

図4に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有することが分かる。

【0048】

#### 実施例5

実施例1において、塗布液をエタノール/アセトン混合溶剤（容量比1/1）で5倍に希釈して用い、かつスピコート法の代わりにディップコート法（引上げ速度0.5cm/分）を採用した以外は、実施例1と同様にして有機-無機複合膜を形成させた。この膜について実施例1と同様にして、傾斜性を評価した。

図5に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有することが分かる。

【0049】

#### 実施例6

実施例1において、テトラエトキシシラン61.5ミリリットルの代わりに、テトライソプロポキシチタン〔和光純薬工業（株）製〕84.0ミリリットルを用いた以外は、実施例1と同様にして有機-無機複合膜を形成させた。この膜について実施例1と同様にして、傾斜性を評価した。

図6に、スパッタリング時間と炭素原子およびチタン原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から、優れた傾斜性を有することが分かる。

【0050】

#### 比較例1

実施例1における高分子溶液の調製において、3-メタクリロキシプロピルト

リメトキシシランを用いずに、メタクリル酸メチルの量を 12 g に変更した以外は、実施例 1 と同様にして塗膜を形成させた。この膜について実施例 1 と同様にして傾斜性を評価した。

図 7 に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から分かるように、傾斜性を有する膜が得られなかった。

#### 【0051】

##### 比較例 2

実施例 1 において、ポリメチルメタクリレート基板の代わりにガラス基板を用いた以外は、実施例 1 と同様にして塗膜を形成させた。この膜について実施例 1 と同様にして傾斜性を評価した。

図 7 に、スパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係をグラフで示す。この図から分かるように、傾斜性を有する膜が得られなかった。

#### 【0052】

##### 比較例 3

市販のアクリルシリコーン樹脂溶液「GS-1020」〔東亜合成（株）製〕6.5 g をトルエン／イソプロパノール混合溶剤（容量比 1／1）20 g に加え、攪拌混合したものを、ポリメチルメタクリレート基板上にスピンコート法（1500 rpm、10 秒間）で塗布し、70℃で 12 時間乾燥させて、中間膜としての塗膜を形成させた。

#### 【0053】

この膜の二酸化チタン中間膜用途の耐久性について、実施例 1 と同様にして評価した。

図 9 に、可視光領域での該膜の透過率スペクトルの経時変化を示し、図 13 に、紫外線照射日数と波長 500 nm での透過率の減少量との関係をグラフで示す。

図 9 および図 13 から分かるように、この膜は良好な耐久性を示さなかった。

【0054】

比較例 4

市販の無機接着剤「エチルシリケート 40」〔コルコート（株）製〕 8.1 g を、トルエン／イソプロパノール混合溶剤（容量比 1／1） 20 g に加え、攪拌混合したものを、ポリメチルメタクリレート基板上にスピコート法（1500 rpm、10 秒間）で塗布し、70℃で 12 時間乾燥させて、中間膜としての塗膜を形成させた。

【0055】

この膜の二酸化チタン中間膜用途の耐久性について、実施例 1 と同様にして評価した。

図 10 に、可視光領域での該膜の透過率スペクトルの経時変化を示し、図 13 に、紫外線照射日数と波長 500 nm での透過率の減少量との関係をグラフで示す。

図 10 および図 13 から分かるように、この膜は良好な耐久性を示さなかった。

【0056】

比較例 5

市販のアクリルシリコーン樹脂溶液「GS-1020」〔東亜合成（株）製〕 5.0 g をトルエン／イソプロパノール混合溶剤（容量比 1／1） 10 g に加え、攪拌混合したものに、市販の無機接着剤「エチルシリケート 40」〔コルコート（株）製〕 1.9 g をゆっくり滴下し、攪拌混合した。さらに、トルエン／イソプロパノール混合溶剤（容量比 1／1） 10 g を添加し、攪拌混合して塗布液を調製した。この塗布液を、ポリメチルメタクリレート基板上にスピコート法（1500 rpm、10 秒間）で塗布し、70℃で 12 時間乾燥させて、中間膜としての塗膜を形成させた。

【0057】

この膜の二酸化チタン中間膜用途の耐久性について、実施例 1 と同様にして評価した。

図 11 に、可視光領域での該膜の透過率スペクトルの経時変化を示し、図 13



に、紫外線照射日数と波長 500 nm での透過率の減少量との関係をグラフで示す。

図 11 および図 13 から分かるように、この膜は多少良好な耐久性を示すが、やはり透過率の減少が確認された。

【0058】

【発明の効果】

本発明の有機-無機複合傾斜材料は、有機高分子化合物と金属酸化物系化合物との化学結合物を含有する有機-無機複合材料であって、該金属酸化物系化合物の含有率が材料の厚み方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有し、新規な機能性材料として各種用途、特にコーティング剤として、塗膜、有機材料と無機材料との接着剤および有機基材と光触媒活性材料との間に介在させる中間膜用に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

【図 2】

実施例 2 で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

【図 3】

実施例 3 で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

【図 4】

実施例 4 で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

【図 5】

実施例 5 で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

【図 6】

実施例 6 で得られた有機-無機複合膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびチタン原子の含有率との関係を示すグラフである。

【図 7】

比較例 1 で得られた塗膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

【図 8】

比較例 2 で得られた塗膜におけるスパッタリング時間と炭素原子およびケイ素原子の含有率との関係を示すグラフである。

【図 9】

比較例 3 で得られた塗膜における可視光領域での透過率スペクトルの経時変化を示すグラフである。

【図 10】

比較例 4 で得られた塗膜における可視光領域での透過率スペクトルの経時変化を示すグラフである。

【図 11】

比較例 5 で得られた塗膜における可視光領域での透過率スペクトルの経時変化を示すグラフである。

【図 12】

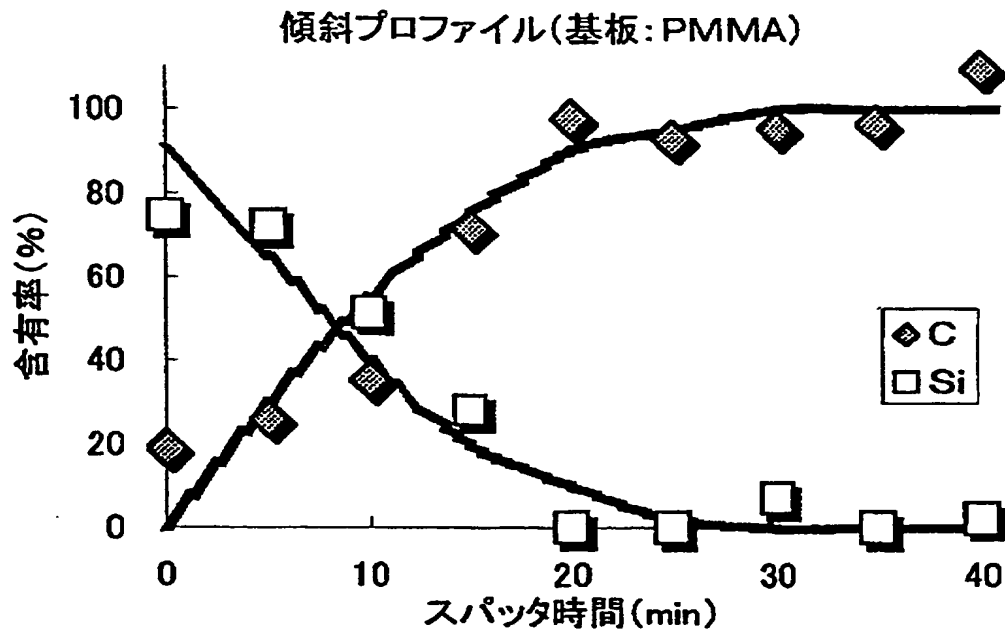
実施例 1 で得られた有機-無機複合膜における可視光領域での透過率スペクトルの経時変化を示すグラフである。

【図 13】

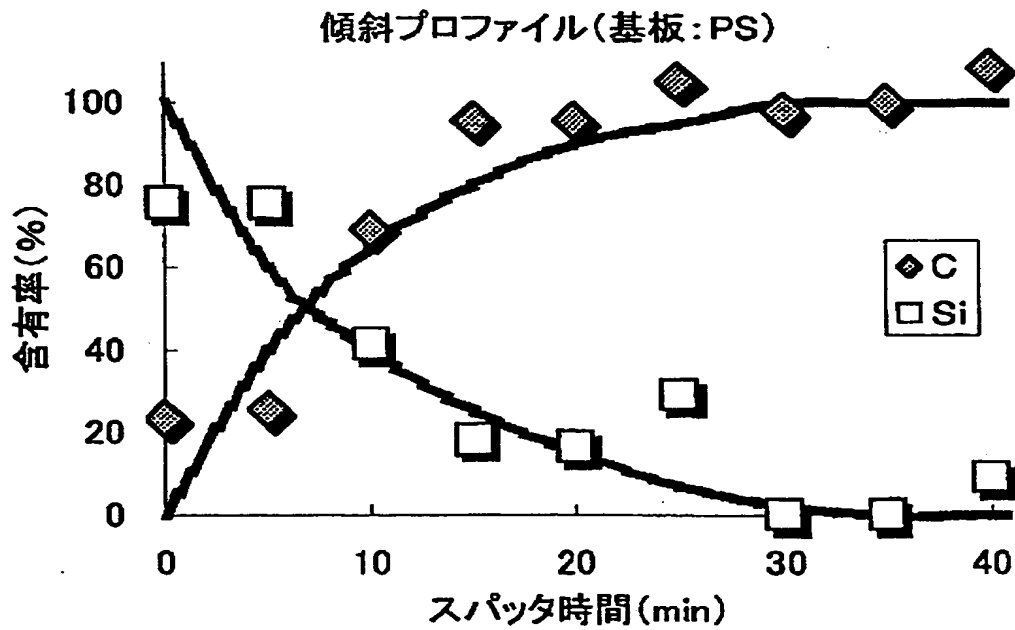
実施例 1 で得られた有機-無機複合膜および比較例 3 ～ 5 で得られた塗膜における紫外線照射日数と波長 500 nm での透過率の減少量との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

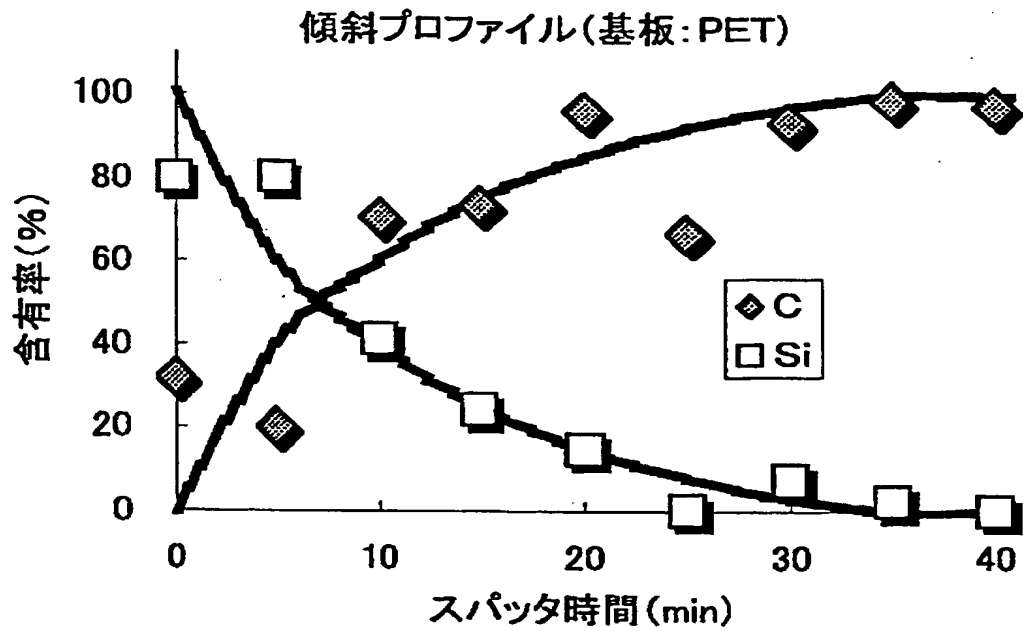
【図1】



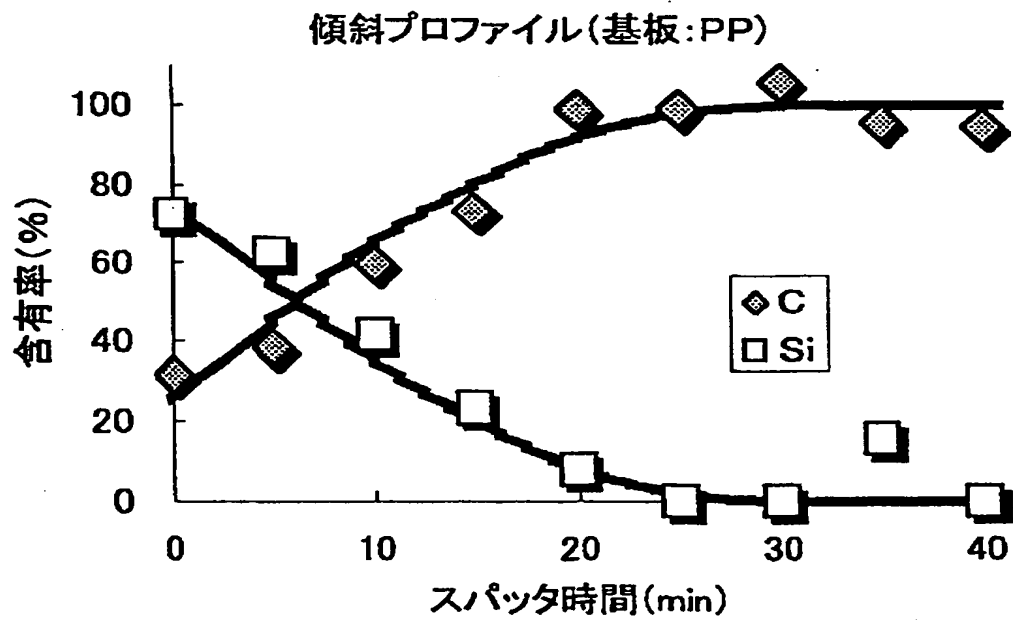
【図2】



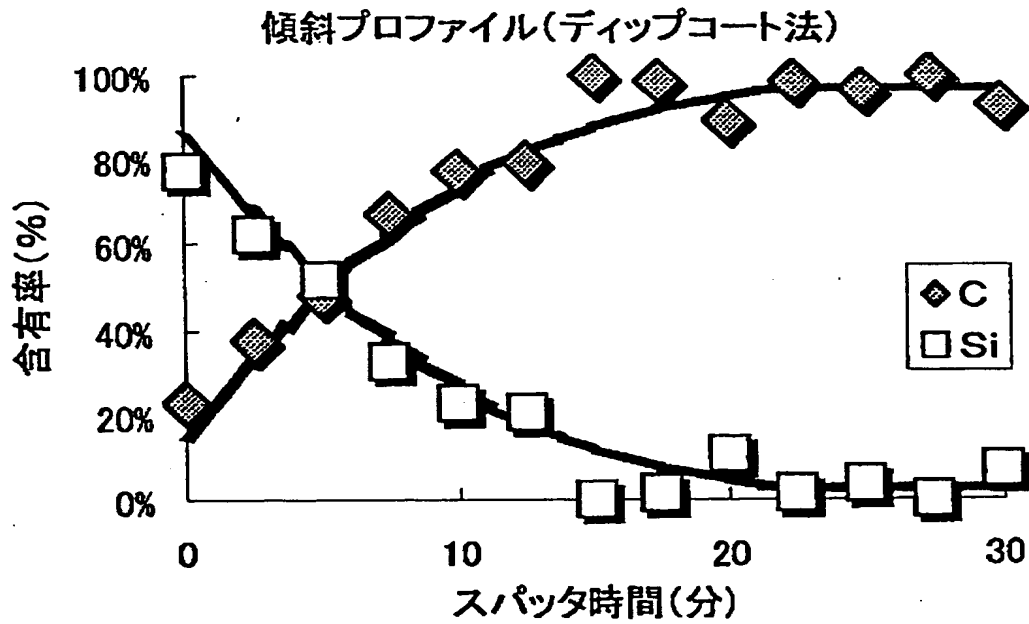
【図 3】



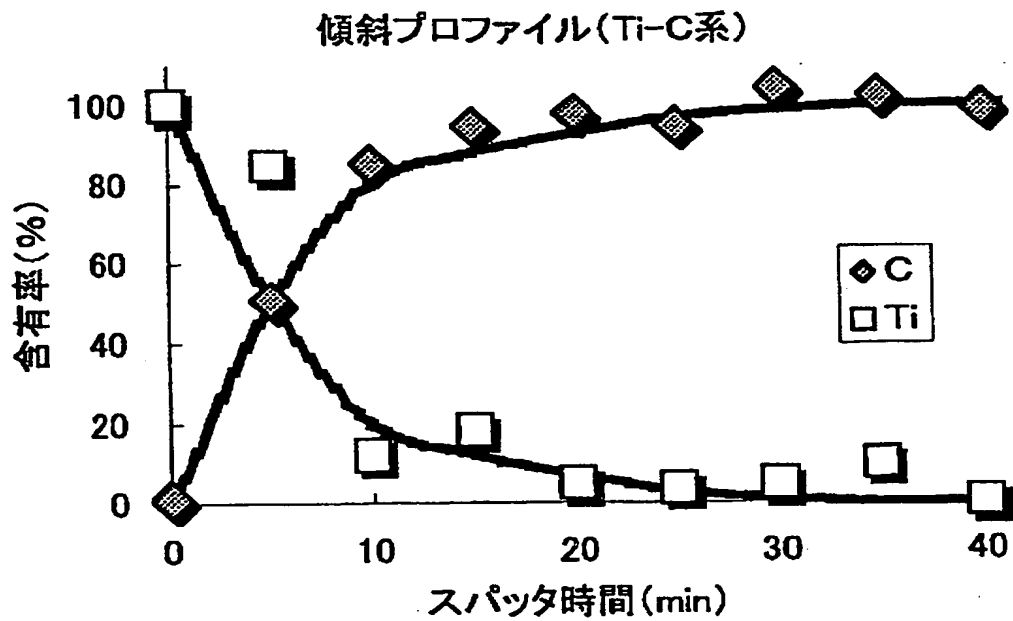
【図 4】



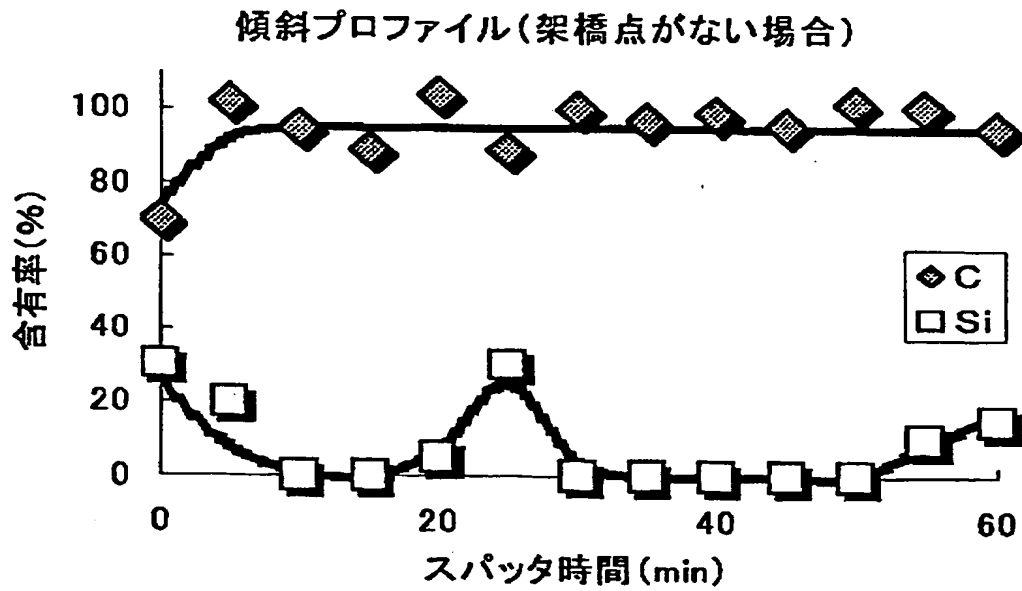
【図5】



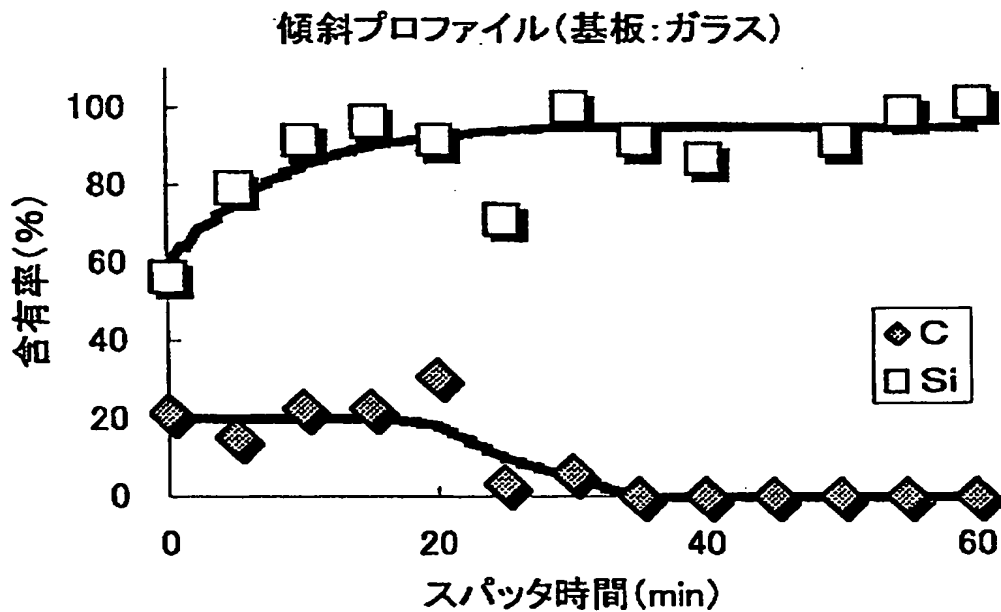
【図6】



【図7】

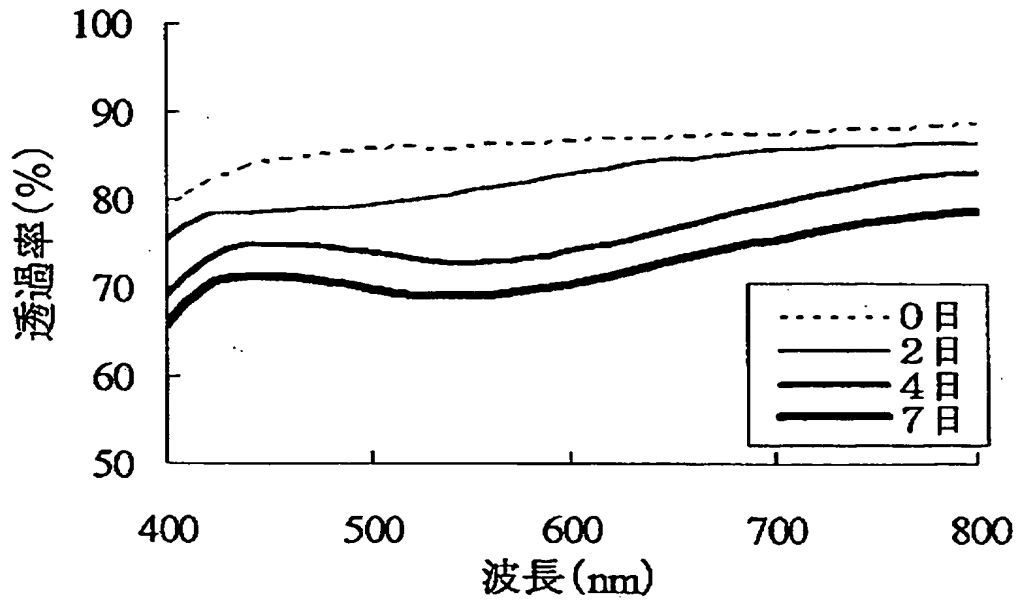


【図8】



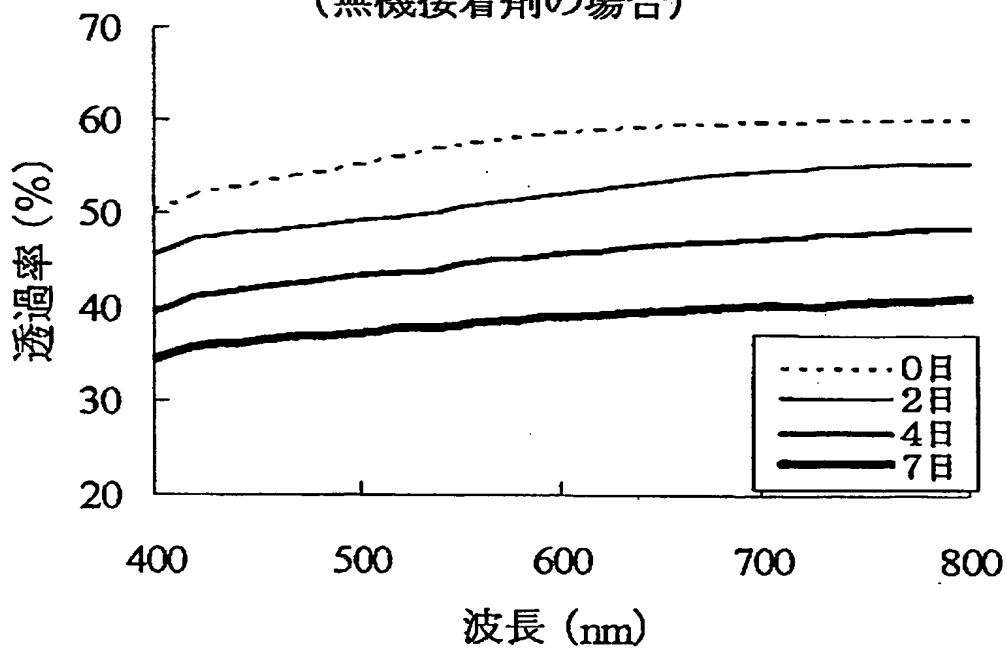
【図9】

UV照射に伴う透過率の減少  
(有機接着剤の場合)

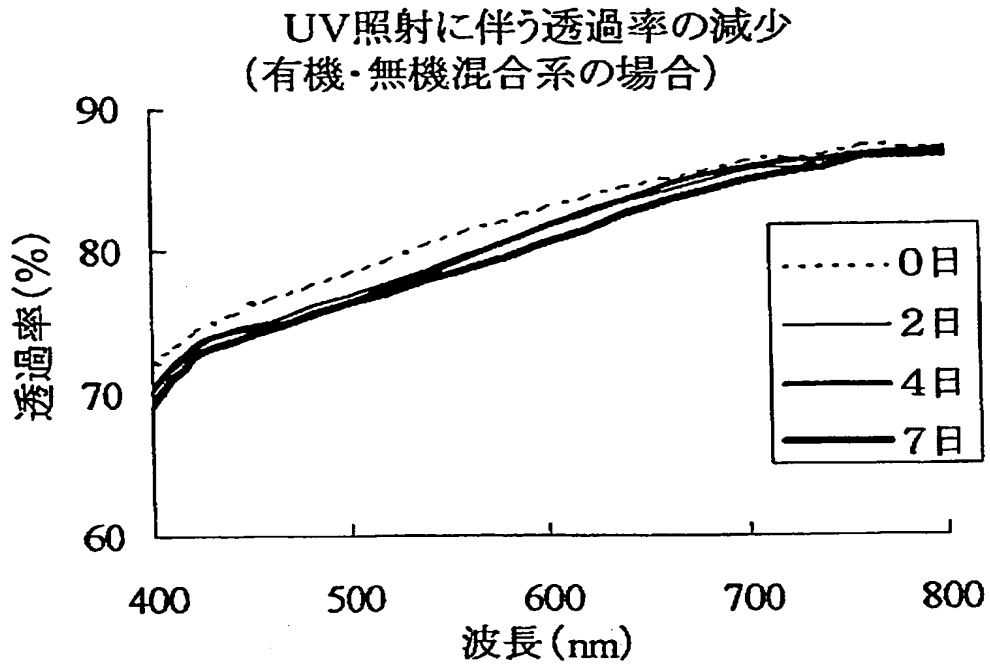


【図10】

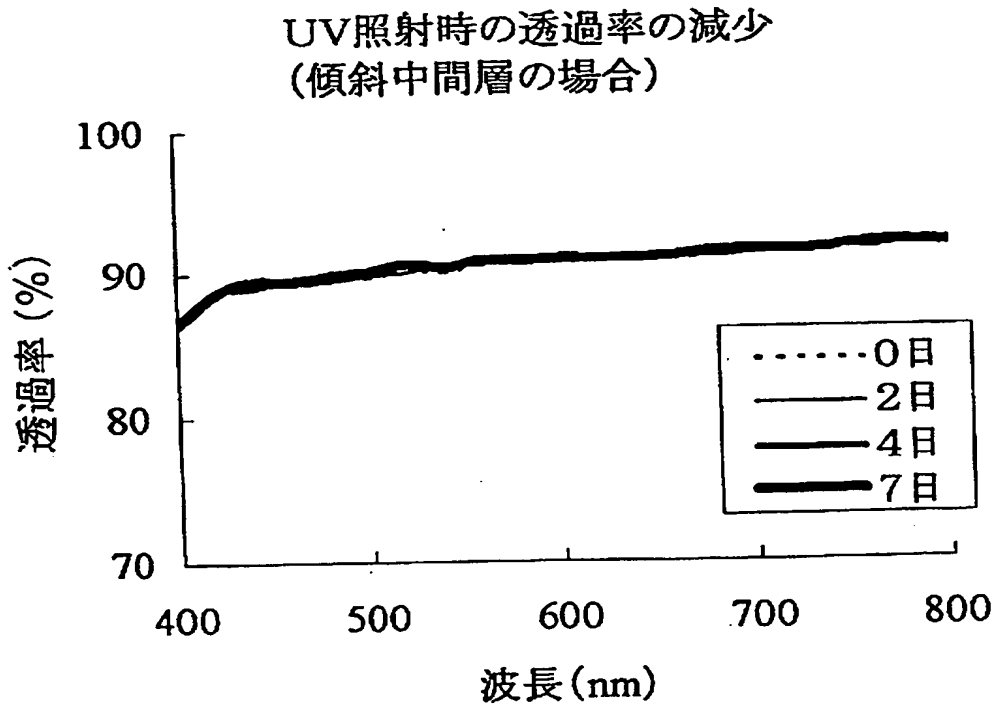
UV照射に伴う透過率の減少  
(無機接着剤の場合)



【図 1 1】

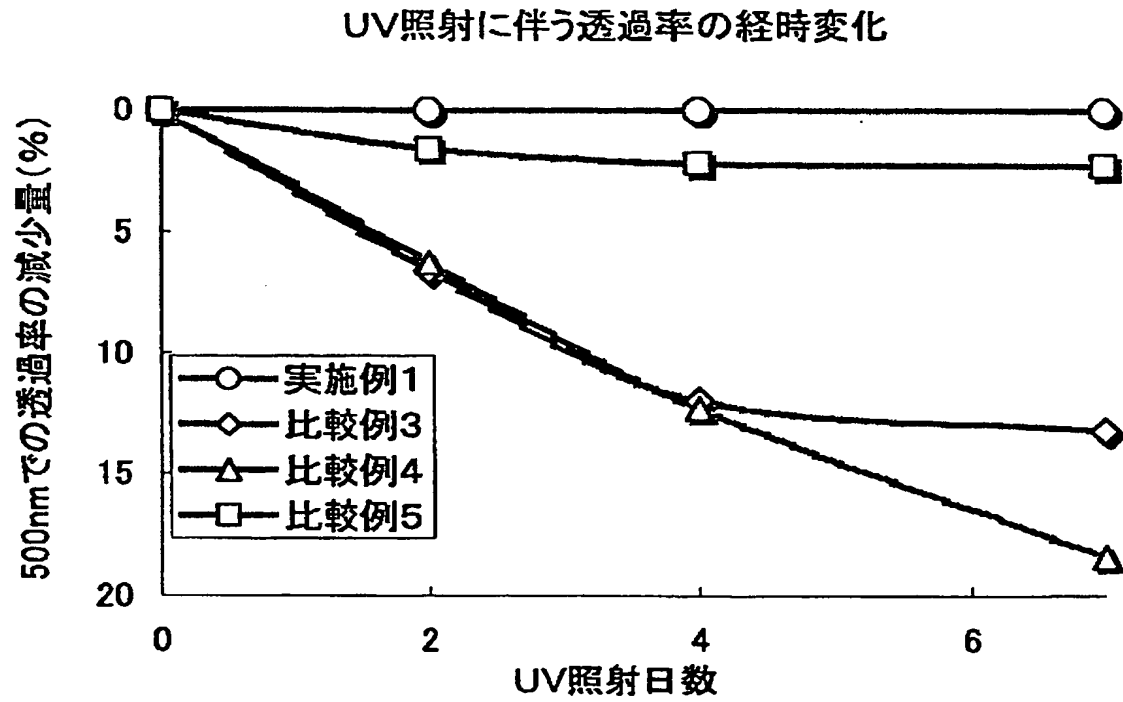


【図 1 2】





【図13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規な機能性材料として種々の用途に有用な、厚さ方向に組成が連続的に変化する有機-無機複合傾斜材料、その製造方法および用途を提供する。

【解決手段】 有機高分子化合物と金属酸化物系化合物が化学結合した複合体を含有し、該金属酸化物系化合物の含有率が、材料表面から深さ方向に連続的に変化する成分傾斜構造を有する有機-無機複合傾斜材料、有機基板上に、特定の有機-無機複合膜形成用塗布液からなる塗膜を形成し、加熱乾燥して上記有機-無機複合傾斜材料を製造する方法、および該有機-無機複合傾斜材料からなる被膜形成用コーティング剤である。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000120010  
【住所又は居所】 東京都中央区東日本橋1丁目1番7号  
【氏名又は名称】 宇部日東化成株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 598053307  
【住所又は居所】 神奈川県藤沢市鵠沼海岸6-15-7  
【氏名又は名称】 渡部 俊也

【特許出願人】

【識別番号】 592116165  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地の2 ニューシティ本郷台D棟213号  
【氏名又は名称】 橋本 和仁

【特許出願人】

【識別番号】 591115936  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子710-5  
【氏名又は名称】 藤嶋 昭

【代理人】

申請人  
【識別番号】 100080850  
【住所又は居所】 東京都台東区台東2丁目24番10号 エステイビル3階 中村特許事務所  
【氏名又は名称】 中村 静男

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000120010]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区東日本橋1丁目1番7号

氏 名 宇部日東化成株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [598053307]

1. 変更年月日	1998年 4月21日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県藤沢市鵠沼海岸6-15-7
氏 名	渡部 俊也

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592116165]

1. 変更年月日 1995年 2月10日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地の2 ニューシティ本  
郷台D棟213号

氏 名 橋本 和仁

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591115936]

1. 変更年月日 1991年 5月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子710-5

氏 名 藤嶋 昭

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**